

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-271785

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/58  
C02F 1/04

(21)Application number : 08-085149

(71)Applicant : HITACHI ZOSEN CORP

(22)Date of filing : 08.04.1996

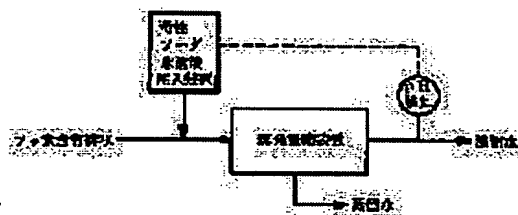
(72)Inventor : INOUE SHIRO  
MOMOSE SHOICHI

## (54) TREATMENT OF FLUORINE CONTAINING WASTE WATER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To sharply reduce fluorine-containing waste water without sludge generation and to recover distilled water of high purity by adding alkaline water solution before evaporative concentration to keep the vaporization of hydrofluoric acid brought by the evaporation of water to a minimum.

**SOLUTION:** To fluorine-containing waste water, water solution of caustic soda is added from an injection device for water solution of caustic soda. Next, the waste water is evaporated and concentrated by an evaporative concentrator. By this concentration, the quantity of the concentrate is sharply reduced and also most of the water is recovered as distilled water. The vaporization of hydrofluoric acid brought by the evaporation of water is kept to a minimum. In this case, when the neutralized waste water is concentrated by the evaporative concentrator, the deposition of NaF occurs where solubility as NaF is exceeded to lower the efficiency of equipment. Then, pH of the concentrate leaving the evaporative concentrator is detected by a pH sensor, and based on the detection signal, the added quantity of water solution of caustic soda is controlled.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3284260

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-271785

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/58	Z A B		C 0 2 F 1/58	Z A B M
1/04	Z A B		1/04	Z A B C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-85149

(22)出願日 平成8年(1996)4月8日

(71)出願人 000005119

日立造船株式会社

大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号

(72)発明者 井上 司朗

大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

(72)発明者 百瀬 祥一

大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

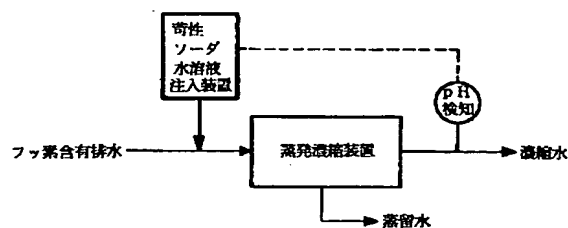
(74)代理人 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

(54)【発明の名称】 フッ素含有排水の処理方法

(57)【要約】

【課題】 ①原排水中に存在するフッ素の量に対して、廃棄物として生成するスラッジの量が非常に大量となる、②凝集剤を多量に使用しても、処理水の水質が再利用に適するほど良好にならない、③凝集槽、シグナ一、沈降ポンドなど、敷地面積の大きな諸設備が必要である、という従来技術の問題点を克服する。

【解決手段】 フッ素含有排水を蒸発濃縮して、濃縮水量を減少させると同時に大部分の水を蒸留水として回収する方法であって、蒸発濃縮の前に上記排水にアルカリ性水溶液を添加することによって水の蒸発に伴うフッ化水素酸の気化を最小限に抑えることを特徴とするフッ素含有排水の処理方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有排水を蒸発濃縮して、濃縮水量を減少させると同時に大部分の水を蒸留水として回収する方法であって、蒸発濃縮の前に上記排水にアルカリ性水溶液を添加することによって水の蒸発に伴うフッ化水素酸の気化を最小限に抑えることを特徴とするフッ素含有排水の処理方法。

【請求項2】 アルカリ性水溶液として苛性ソーダ水溶液を使用し、蒸発濃縮装置出口における最終濃縮水のpHを6から8.5の範囲となるよう苛性ソーダの添加量を調整し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水中のNaF濃度を3.6重量%以下に制御して、フッ素濃度3.3ppm以下の蒸留水を回収することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 アルカリ性水溶液として苛性カリ水溶液を使用し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水のpHを6から8.5の範囲となるよう添加する苛性カリ量を調整し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水中のKF濃度を10重量%以下に制御して、フッ素濃度6.5ppm以下の蒸留水を回収することを特徴とする請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体や液晶等の電子製品ないしはその素子の製造プロセスから排出されるフッ素含有排水や、その他の産業におけるフッ素含有排水の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体の製造においては、大量の薬液と超純水を使用するウェット・プロセスがある。現在、ウェット・プロセスからの排水処理で最も大きな負担となっているのは、フッ素化合物を含む排水である。

【0003】図6に、従来のフッ素含有排水の処理システムのフローシートを示す。この処理方法では、まず、フッ素化合物含有排水（フッ素イオン：100mg/l以上）に中和剤として消石灰を添加して一次処理を行い、反応式 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$ に従ってCaF<sub>2</sub>を沈殿せしめ、これを含む前段スラッジを除去する。ついで、一次処理水（フッ素イオン：約20mg/l）に凝集剤として硫酸アルミニウムを添加して高度処理を行い、反応式 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ に従って生成したフッ素吸着性のAl(OH)<sub>3</sub>にフッ素を吸着せしめて沈殿させ、このAl(OH)<sub>3</sub>を含む後段スラッジを除去する。高度処理水（フッ素イオン：1～10mg/l）を系外へ放流する。

【0004】このプロセスで用いられる消石灰は微粒子であり、水に溶解して液相反応によりCaF<sub>2</sub>微粒子を生成する。これを分離するには、上記のような凝集剤の添加やシックナー等の設備が必要であり、スラッジの含水率はフィルタープレスによる脱水後でも約80%であ

る。スラッジ中のCaF<sub>2</sub>含有率は通常10%以下である。

【0005】そのため、このような排水を処理して、処理水中のフッ素濃度を排水規制値以下とするためには、中和剤として消石灰や凝集剤として硫酸アルミニウム、高分子凝集剤等が過剰量用いられ、その結果大量のスラッジが発生し、廃棄物となっている。

【0006】例えば、HF50%のフッ化水素酸換算で1トンのフッ化水素酸から発生するスラッジの量は、通常10トンを超えるものとなり、大量の廃棄物を生じることとなる。

【0007】処理水の水質も、排水規制値をクリアするものではあるが、再利用に適したものではない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法における問題点として下記の点がある。

【0009】①原排水中に存在するフッ素の量に対して、廃棄物として生成するスラッジの量が非常に大量となる。

【0010】②凝集剤を多量に使用しても、処理水の水質が再利用に適するほど良好にならない。

【0011】③凝集槽、シックナー、沈降ポンドなど、敷地面積の大きな諸設備が必要である。

【0012】本発明の目的は、このような問題点を克服することができるフッ素含有排水の処理方法を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素含有排水を蒸発濃縮して、廃液量を減少させると同時に大部分の水を蒸留水として回収する方法であって、蒸発濃縮の前に上記排水にアルカリ性水溶液を添加することによって水の蒸発に伴うフッ化水素酸の気化を最小限に抑えることを特徴とするフッ素含有排水の処理方法である。

【0014】本発明の好適な実施形態においては、アルカリ性水溶液として苛性ソーダ水溶液を使用し、蒸発濃縮装置出口における最終濃縮水のpHを6から8.5、望ましくは6.2から7.5の範囲となるよう苛性ソーダの添加量を調整し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水中のNaF濃度を3.6重量%以下に制御して、フッ素濃度3.3ppm以下、望ましくは1ppm以下の蒸留水を回収する。

【0015】本発明の今1つの好適な実施形態においては、アルカリ性水溶液として苛性カリ水溶液を使用し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水のpHを6から8.5、望ましくは6.2から7.3の範囲となるよう添加する苛性カリ量を調整し、蒸発濃縮装置出口の最終濃縮水中のKF濃度を10重量%以下に制御して、フッ素濃度6.5ppm以下、望ましくは2ppm以下の蒸留水を回収する。

【0016】排水を減容し同時に清浄水を回収する方法

として、蒸発濃縮法がある。

【0017】本発明は、蒸発濃縮法をフッ素含有排水の処理に適用して、上記課題を解決せんとするものである。

【0018】フッ素を含有する排水は、通常酸性の状態で排出される。これをそのまま蒸発濃縮したのでは、水の蒸発と並行してフッ化水素酸の気化が生じ、凝縮生産水中に再溶解してくる上に、装置構成材料の腐食が甚しく、実用に耐える経済的な材料の選定が困難である。

【0019】したがって、アルカリ性物質の添加によって原排水の中和を行う必要があるが、これを消石灰によって中和を行ったのでは、反応生成物としてのフッ化カルシウム微粒子や未反応の消石灰微粒子を含むスラリー液を濃縮することになり、蒸発濃縮装置内の伝熱面にスケールが付着して、装置の効率の低下を持たらし、甚しくは装置の安定な運転を阻害する。

【0020】本発明は、これらの問題点を解決するための手段を与えるが、その説明のために、フッ化水素とその水溶液としてのフッ化水素酸との間の平衡についてまず検討を行う。

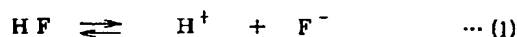
【0021】希薄フッ化水素酸の蒸発濃縮を行うためにその水分を蒸発させると、同時にフッ化水素も蒸発してくる。これは、希薄フッ化水素酸中に未解離のフッ化水素が存在し、その状態に平衡な気相分圧を有するからである。フッ化水素酸中のフッ素の存在形態については後述するが、 $\text{HF}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{HF}_2^-$ の全てが $\text{HF}$ 形態にあると見なして濃度表示した時の気液平衡関係のデータが知られている（V. B. コーガン編、平田光穂訳、「気液平衡データブック」、株式会社講談社より昭和49年5月10日発行、206～207ページ）。図1は、温度（または圧力）をパラメータとして上記データを図示したものである。

【0022】希薄フッ化水素酸の蒸発濃縮をこのままで行うと、液相内 $\text{HF}$ 濃度の上昇と共に蒸発蒸気中の $\text{HF}$ 濃度も上昇し、その蒸気を冷却濃縮させて得られる蒸留水中の $\text{HF}$ も高濃度で、 $\text{HF}$ の分離除去をなし得ない。したがって、液相の状態を改善して、気相内 $\text{HF}$ を大幅に低減する必要がある。

【0023】ところで、純水に溶解したフッ化水素の解離は次のように行なわれることが知られている（千谷利三著、「新版無機化学（下巻）」、第10刷、産業図書株式会社より昭和43年6月5日発行、1101～1102ページ）。

【0024】

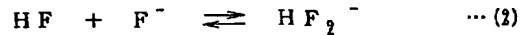
【式1】



【0025】しかしこの解離によって生じたフッ素イオンは、未解離のフッ化水素分子と次のように結合する。

【0026】

【式2】



【0027】さらに、これらの両反応の平衡定数は、次式で示される（但し温度は25℃）。

【0028】

【式3】

$$\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7 \times 10^{-4} \quad \dots (3)$$

$$\frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = 5 \quad \dots (4)$$

【0029】上記式(3)と式(4)、および水の解離平衡の関係、フッ素イオンの収支、溶液の電気的中性の関係を使えば、純水に一定量の $\text{HF}$ が溶解した時の、水中での各形態の物質の存在量と $\text{pH}$ を計算することができる。本発明者が実施した計算の結果を、図2に示す。図2の横軸は溶解させた $\text{HF}$ の全量をモル分率で示しており（ $\text{HF}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{HF}_2^-$ の全てが $\text{HF}$ の状態にあると仮定している）、左側の縦軸は実際に未解離の状態にあるものの計算値をモル分率で示している。この計算結果から、全 $\text{HF}$ 濃度（モル分率）が0.01～0.5の範囲にあっては、89.2%～94.3%が未解離の $\text{HF}$ の状態であることが判る。また右側の縦軸は $\text{pH}$ の計算値を示している。

【0030】このように未解離の $\text{HF}$ が多く存在することによって、この液体と平衡な気体中の $\text{HF}$ 分圧が大きくなる傾向が出てきている。

【0031】希薄な液相濃度範囲にあっては、未解離 $\text{HF}$ の液相濃度 $x_{\text{HF}}$ と気相濃度 $y_{\text{HF}}$ は比例関係 $y_{\text{HF}} = m \cdot x_{\text{HF}}$ （ヘンリーの法則、 $m$ はヘンリー定数）が成立するが、図1の濃度範囲においては、特に25℃のデータは高濃度範囲のものしかなく、ヘンリーの法則の適用される範囲を外れている。正確には、高濃度では、活量係数を考慮する必要があるが、平衡な気相 $\text{HF}$ 濃度 $y_{\text{HF}}$ を下げるためには、液相内の解離状態を大幅に修正して、未解離の $\text{HF}$ 濃度 $x_{\text{HF}}$ を大幅に小さくする必要があることがよく理解される。

【0032】図1の気液平衡データの内25℃における最も低濃度の点は、全 $\text{HF}$ 濃度として、0.1742の点である。上記の計算結果から、この濃度において未解離 $\text{HF}$ は全 $\text{HF}$ の91%であり、すなわち未解離の $\text{HF}$ 濃度 $x_{\text{HF}} = 0.1585$ であり、 $y_{\text{HF}} = 0.0343$ から、 $m = y_{\text{HF}} / x_{\text{HF}} = 0.1264$ を得る。上述したように、このデータはヘンリーの法則が適用される範囲を外れた濃度範囲のものであるが、低濃度範囲へこの値を

適用することは安全サイドにあるので、後述の検討でこの値を使用する。

【0033】また、(1)式からも明らかなように、HFの解離を進めるためには、 $H^+$ 濃度を下げることが有効である。 $H^+$ 濃度は、アルカリ性物質を添加して中和することにより容易に下げられるが、経済性を高めるためには、蒸発濃縮により回収する水の純度に関して必要なレベルの範囲で添加量を最小にする必要がある。

【0034】アルカリを添加してpHを変化させた場合のHFの解離の計算は、上述の計算と同様にできるが、水の解離平衡の関係を与える代わりに、 $H^+$ 濃度を直接与えればよい。このようにして計算した、pHを変化させた時の液相全HF濃度と未解離HF濃度の関係を、図3に示す。pHを6～9に調整することにより、同一の全HF濃度における未解離HF濃度は、およそ1/600～1/600000と大幅に小さくなる。

【0035】一方、pHを調整するために添加するアルカリ物質については、経済性の面から低廉であることと同時に、中和によって生成する塩の溶解度が大きいことが重要である。これらの点から、pHを添加するアルカリ物質としては、NaOHあるいはKOHが最適である。これらの最適な添加量については、実施例により説明する。

【0036】

【発明の実施の形態】

実施例1

図4において、フッ素含有排水は、Fとして100ppmのフッ素分を含み、処理量は10ton/hである。この排水にアルカリ性水溶液として苛性ソーダ水溶液を添加し、ついでこの排水を蒸発濃縮した。この濃縮によ

＊られる。

【0037】この実施例では、中和のために苛性ソーダ水溶液を使用している。中和された排水を蒸発濃縮装置で過度に濃縮すると、NaFとしての溶解度を越えたところでNaFの析出が生じるので、装置の効率が低下し、安定な運転が不可能となる。苛性ソーダ水溶液の添加量は、蒸発濃縮装置から出た濃縮水のpHをセンサーで検知し、この検知信号によってアルカリ性水溶液注入装置を可動させることによって制御される。

10 【0038】(財団法人日本化学会編、「化学便覧基礎編改訂3版」、丸善株式会社より昭和59年6月25日発行、P. II-166～II-173ページ)によれば、NaFの25℃における溶解度は3.98重量%である。したがって、運転の多少の変動も考慮して、蒸発濃縮器における濃縮最終濃度を、飽和溶解度の約90%である3.6%に設定した。蒸発濃縮装置における濃縮水の温度は25℃より高く、溶解度は温度が高くなるに従って多少大きくなるが、安全サイドの基準として25℃の溶解度を採用した。

20 【0039】蒸発濃縮装置で回収される蒸留水の純度は、水の蒸発と並行して気化し水蒸気の凝縮時に凝縮水(蒸留水)に再溶解する成分の量と共に、蒸発面から凝縮面に移行する水蒸気に同伴される濃縮水滴の量に左右される。高純度の凝縮水(蒸留水)が必要な場合には、蒸発濃縮装置の計画に当たって、飛沫同伴を最小にできる機種を選定することと、最適な気水分離器の設計が重要である。

【0040】蒸発濃縮装置の技術分野では、気水分離性能の目安として、次式で定義される除染係数が使用される。

【0041】

【式4】

$$\text{除染係数} = \frac{\text{蒸発蒸気量 (kg/h)}}{\text{蒸気中に同伴される飛沫同伴量 (kg/h)}} \quad \dots (5)$$

【0042】最新の技術を駆使した蒸発濃縮装置では、除染係数を $10^4 \sim 10^5$ 程度にすることが可能である。

※てのみ蒸留水の純度が決まる場合には、概ね次式の関係がある。

40 【0044】

【0043】また、不純物の気化がなく飛沫同伴によ

【式5】

飛沫同伴によって蒸留水中に持ち込まれる不純物濃度

≒ 除染係数 … (6)

濃縮液の塩濃度

【0045】この関係から、飛沫同伴によって蒸留水中に持ち込まれる不純物濃度を求めることができる。(6)式は、厳密には装置内での平均の濃縮水濃度で考えられるべきであるが、ここでは、安全サイドの目安として、最終濃縮水の塩濃度で計算する。

6重量%(全フッ素成分のモル分率としては、0.0152)に設定されたので、飛沫同伴によって蒸留水中に持ち込まれる不純物濃度は、NaFとして3.6～0.36ppm(Fとして1.6～0.16ppm)となる。

【0046】本実施例の場合、最終濃縮水の濃度は3.

50 【0047】これを、フッ素成分のモル分率として表せ

ば、 $1.54 \times 10^{-6} \sim 1.54 \times 10^{-7}$ となる。

【0048】次に、水の蒸発に伴ってHFとして気化し蒸留水に再溶解する不純物量をどの程度に抑えるべきかという問題を考える。蒸発濃縮装置では飛沫同伴によって上記のオーダーの不純物が蒸留水中に持ち込まれることは、経済的な制約の範囲では避けられないので、いたずらにpHを高くして気化HFを少なくしても、蒸留水の純度を高める効果には限界がある。経済性を考慮した実際的な方法としては、飛沫同伴によって持ち込まれるフッ素量と気化・再溶解によって持ち込まれるフッ素量とをほぼ同レベルにするのが妥当である。

【0049】すなわち、濃縮水から蒸発する蒸気中のHF濃度 $y_{HF}$ が $1.54 \times 10^{-6} \sim 1.54 \times 10^{-7}$ 以下、実際的には種々の計算誤差を勘案して範囲を拡大する必要から、 $2 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-8}$ となるように、液相の未解離HF濃度を下げなければならない。上述したヘンリー定数 $m = 0.1264$ を使用して、対応する未解離のHFの濃度 $x_{HF}$ を定めると、必要な $x_{HF}$ の範囲は、 $1.5 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-7}$ となる。

【0050】最終濃縮水の全HF濃度 $= 0.0152$  (モル分率)において、未解離のHF濃度をこの範囲に収めるために必要なpHを図3から求めれば、 $6.2 < \text{pH} < 7.5$ の範囲が定まる。このようにすることによって、飛沫同伴で持ち込まれる量と同量のフッ素成分が、気化したHFの再溶解として、蒸留水中に持ち込まれる。

【0051】以上の説明から明らかなように、Fとして $100 \text{ ppm}$ のフッ素成分を含む排水 $10 \text{ ton/h}$ を、濃縮水のpH $6.2 \sim 7.5$ になるようにフッ素含有排水に苛性ソーダを添加して蒸発濃縮装置に供給し、最終濃縮水中のNaF塩濃度を $3.6 \text{ 重量}\%$ に保って処理したところ、蒸留水として $9.93 \text{ ton/h}$ の純水が回収され(回収率 $99.3\%$ )、回収水中のフッ素濃度は、NaFとして $0.72 \sim 7.2 \text{ ppm}$  (Fとして $0.33 \sim 3.3 \text{ ppm}$ )であった。

【0052】このように、本発明方法によって、回収水中の、NaF以外の不純物(有機物、無機物共に)は極めて少なく、プロセス純水として再利用するためのイオン交換または逆浸透装置の負荷は非常に小さくなった。

【0053】また、濃縮水量 $61.4 \text{ kg/h}$ であって、フッ素含有排水量の約 $1/163$ となり、後処理が非常に経済的になった。

【0054】濃縮水のフッ素濃度が高くなっているため、濃縮水の後処理は容易である。濃縮水の後処理は、上述した従来技術(図6参照)において、化学当量の消石灰を添加することによって、極めて効率的に実施できる。

【0055】この際上澄み液として、苛性ソーダ水溶液を回収することもできる。

【0056】上記後処理では、処理水量が大幅に低減さ

れていることが特徴であるが、上記以外のいかなる処理方法も効果的に適用可能である。

【0057】本実施例では、蒸発濃縮装置として多重効用式のものを使用した。蒸気圧縮式や多段フラッシュ式の装置もちろん適用可能である。

【0058】実施例2

この実施例を示す図5において、フッ素含有排水の中和剤として苛性カリ水溶液を使用した。この場合、濃縮によって析出する可能性がある塩KFの溶解度は大きく、上記文献(財団法人日本化学会編、「化学便覧基礎編改訂3版」、丸善株式会社より昭和59年6月25日発行、P. II-166~II-173ページ)によれば、 $25^\circ\text{C}$ での溶解度は $50.4 \text{ 重量}\%$ である。原理的には、この実施例では最終濃縮度を実施例1より大幅に上げることが可能であるが、実際的には、塩濃度が上昇するに連れて濃縮水の沸点上昇が大きくなり、蒸発濃縮装置の効率が低下する。実用的には沸点上昇が $3^\circ\text{C}$ を超えない範囲に濃度を維持する必要がある。このような観点から、この実施例では、最終濃縮水濃度を $10 \text{ 重量}\%$ (全フッ素成分のモル分率としては、 $0.0333$ )に設定した。

【0059】この実施例における操作条件を決定するための考え方は、実施例1の場合と全く同じであり、最終濃縮水の全フッ素濃度が大きくなった点が異なるのみである。

【0060】この実施例では、Fとして $100 \text{ ppm}$ のフッ素成分を含む排水 $10 \text{ ton/h}$  (Fとして $100 \text{ ppm}$ )を、濃縮水のpHが $6.2 \sim 7.3$ になるようにフッ素含有排水に苛性カリ水溶液を添加して蒸発濃縮装置に供給し、最終濃縮水中のNaF塩濃度を $10 \text{ 重量}\%$  (Fとして $32700 \text{ ppm}$ )に保って処理したところ、蒸留水として $9.96 \text{ ton/h}$ の純水が回収され(回収率 $99.6\%$ )、回収水中のフッ素濃度は、 $6.5 \sim 0.65 \text{ ppm}$ であった。

【0061】回収水中の、KF以外の不純物(有機物、無機物共に)は極めて少なかったが、実施例1の場合よりはやや不純物濃度が高くなった。

【0062】他方、濃縮水量は $30.6 \text{ kg/h}$ であって、フッ素含有排水量の $1/327$ となり、後処理が非常に経済的になった。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、下記の効果が発揮される。

【0064】①スラッジの発生なしに、フッ素含有排水を大幅に減量できる。

【0065】②フッ素含有量が極めて小さく、他の非揮発性の有機物および無機物を全く含まない高純度の蒸留水を回収できる。

【0066】③装置の信頼性が高く、安定な操業が可能である。

【0067】④装置の設置面積が小さくてすむ。

【図面の簡単な説明】

【図1】HF水溶液の気液平衡データを示すグラフである。

【図2】純水に溶解した全HF量と未解離のHF量の関係およびその際のpH値を示すグラフである。

【図3】pHを制御することによる未解離のHF濃度の\*

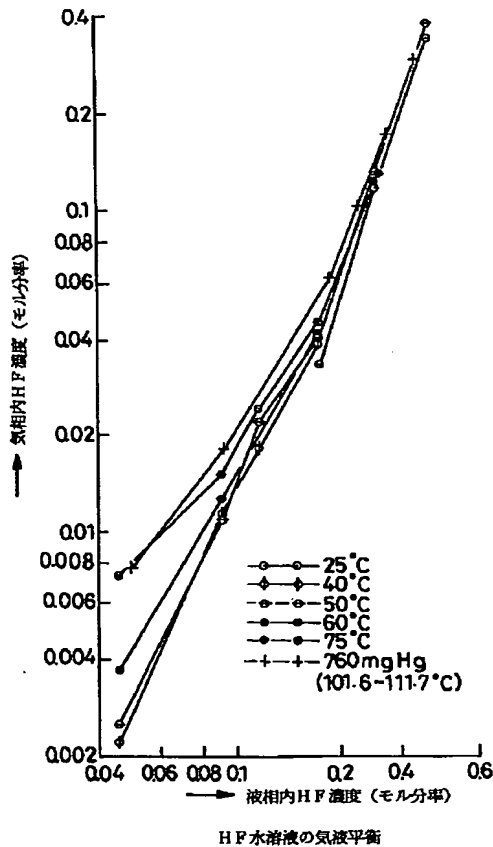
\*変化(計算値)と気化するHF量を抑制するために必要なpHの値を決める操作線を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例1を示すフローシートである。

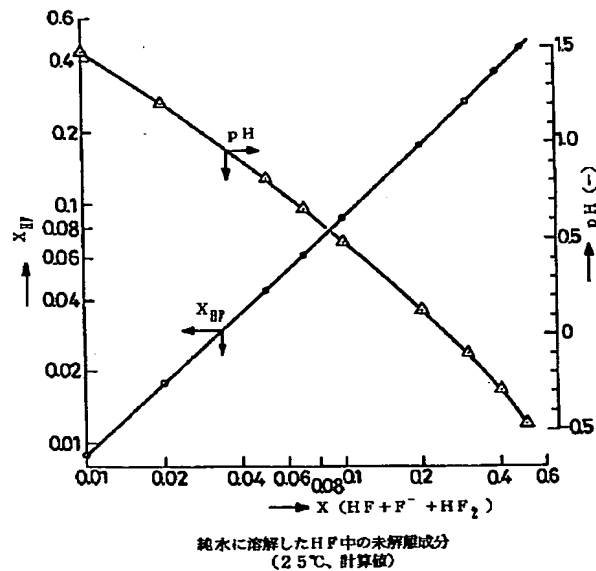
【図5】本発明の実施例2を示すフローシートである。

【図6】フッ素含有排水の従来の処理方法を示すフローシートである。

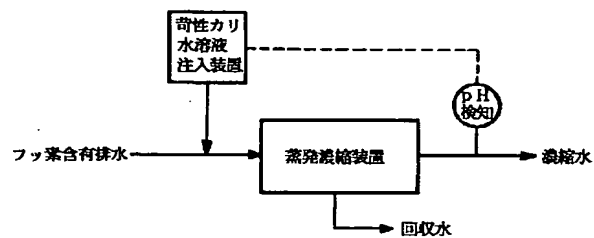
【図1】



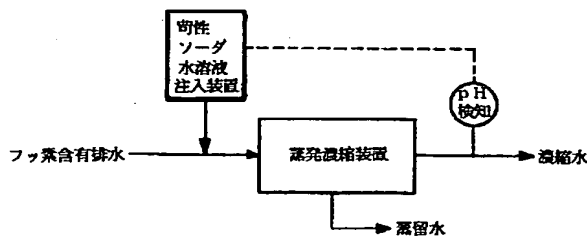
【図2】



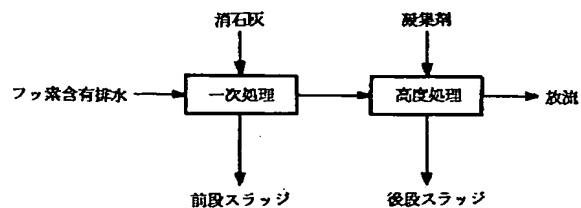
【図5】



【図4】



【図6】





【図3】

